

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ И $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$**

Н.Т. Жиенбеков, А.О. Рогачева, А.С. Бричков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nur160994@mail.ru

**SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF OXIDE SPHERICAL MATERIALS
OF COMPOSITION $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ AND $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$**

N.T. Zhienbekov, A.O. Rogacheva, A.S. Brichkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nur160994@mail.ru

Abstract. Spherical oxide materials based on complex oxides of titanium, cobalt or nickel was obtained. Processing temperature of spherical materials was established by the STA method. Based on the results of XRD, phase composition of the spherical aggregates was established. The morphology of surface of spherical materials was studied by SEM method.

Введение. В литературе [1] встречается информация по синтезу и использованию сферических оксидных материалов, покрытых слоем TiO_2 . Сферические образцы обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления и восстановления органических веществ [2, 3], что является немаловажной задачей в технологических процессах. Технология получения оксидов металлов в виде сферических агрегатов в настоящее время является актуальным направлением.

Для получения новых наноструктурированных материалов на основе оксидов сложного состава актуально использовать золь-гель метод. Золь-гель синтез обладает преимуществами по сравнению с другими методами получения наноразмерных материалов, так как позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта и регулировать его микроструктуру. Золь-гель синтез расширяет возможности синтеза наносистем при существенном снижении температуры их формирования, высокой химической однородности за счет равномерного распределения компонентов в золе. В данной работе описан способ получения неорганических материалов с использованием термообработки ионитов с первоначально сорбированными ионами покрытые золями TiO_2 .

Материалы и методы исследования. Приготовление образцов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ и $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ в виде сферических агрегатов осуществляли в два этапа.

На первом этапе методом сорбции в ионообменные смолы (Токем-100 и Токем-200) помещали катионы Ni^{2+} и Co^{2+} из насыщенных растворов соответствующих солей: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, после чего образцы сушили в течение 60 мин при 70°C .

Второй этап заключался в приготовлении агрегативно устойчивого золя на основе тетрабутоксититана, дистиллированной воды и азотной кислоты и нанесении его на подложку.

Ионообменную смолу содержащую в себе ион металла помещали в золь на 12 ч. После чего образцы сушили при 70 °С в течение 60 мин и ступенчато прокаливали. Образцы $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ и $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ нагревали до 100 °С и оставляли на 30 мин, после чего нагревали до 500 °С и ступенчато прокаливали при 500 °С, 550 °С, в течение 30 минут при каждой температуре и далее при 600 °С в течение 60 минут. Образцы $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ прокаливали при температуре 100 °С 30 мин, поднимали температуру до 350 °С и ступенчато прокаливали при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С по 30 мин при каждой температуре и далее при 600 °С в течение 60 минут.

Термический анализ образцов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, в области температур 30-900°С со скоростью нагрева 10°С/мин. Данные получены с учетом коррекции по холостому измерению. Нагревание проводили в корундовых тиглях в атмосфере воздуха.

Фазовый состав сферических агрегатов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ после температурной обработки изучали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK α – излучение, диапазон углов 2 θ 10–80°). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка 5 · 10⁻² Па, камера для образца 30–50 Па). Съемку осуществляли после термической обработки сферического образца.

Результаты. По результатам термического анализа сферических агрегатов были подобраны условия для термообработки образцов. Для образцов всех составов в области 80-90 °С наблюдается небольшой экзотермический эффект связанный с удалением влаги. На термограмме образца $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$ присутствуют два интенсивных экзоэффекта при температуре 513,3 °С и 550,8 °С, что обусловлено выделением остатков бутилового спирта, H₂O и в большом количестве CO₂. Термический анализ образца $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$ показал, что в области 500 °С наблюдается основной экзотермический эффект, связанный с удалением H₂O, бутилового спирта и углекислого газа. Термограмма образца $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$ представлена экзотермическим эффектом при температуре 423,3 °С, что связано с выделением влаги, бутилового спирта и CO₂ из образца. Для образца $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ наблюдается экзотермический эффект при 359 °С, обусловленный удалением H₂O, остатков бутилового спирта и диоксида углерода.

Рентгенофазовый анализ показал что для образцов сферических агрегатов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, присутствуют рефлексы для оксида Co₃O₄, а для образцов $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ обнаружены рефлексы NiO

Результаты растровой электронной микроскопии для образцов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ представлены на рис. 1а, 1б, 1в, 1г соответственно. Из рис. 1 видно, что покрытые золями TiO₂ образцы, содержащие разные ионы металла имеют различную микроструктуру поверхности сферического образца.

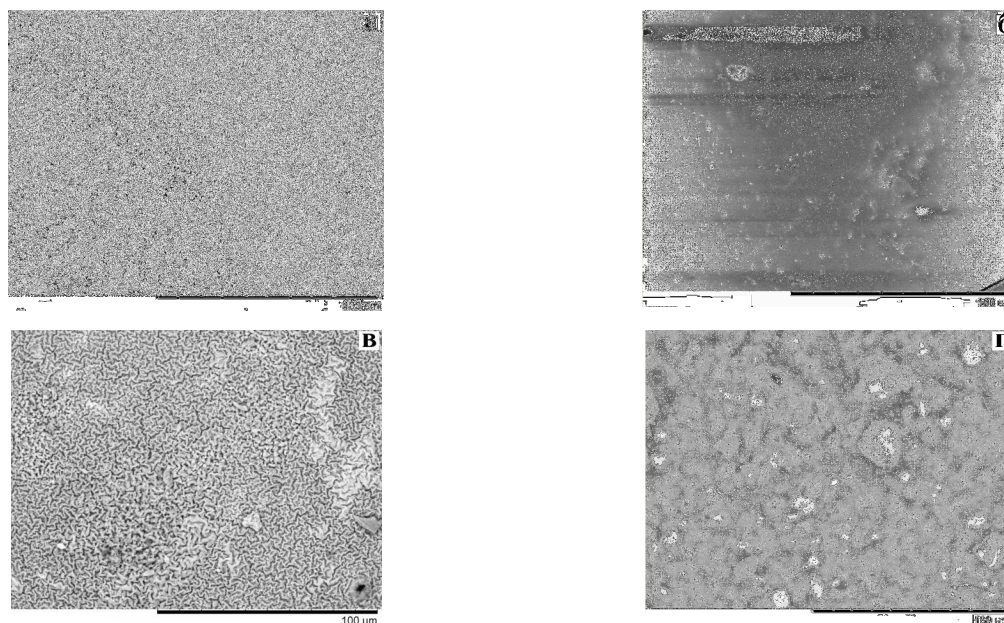


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов:
а- $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, б- $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, в- $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, г- $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$

Морфология поверхности для образцов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, представляет собой рельеф (рис. 1 а, в), состоящий из хребтовидных выпуклостей и впадин распределенных по всей поверхности. Наиболее сплошная структура диоксида (рис. 1 б) титана образуется на поверхности $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, равномерно покрывающая образец. Стоит заметить (рис. 1 г), что поверхность $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ представлена в виде более крупных скоплений кристаллов диоксида титана, плотно прилегающих друг к другу, образуя сплошное покрытие.

Выводы. В работе представлен синтез оксидных материалов в виде сферических агрегатов. По результатам СТА для всех форм катионита различной структуры характерно наличие экзоэффектов в одинаковых интервалах температур для Токем-100 и для Токем-200, независимо от природы сорбируемого элемента, что указывает на одинаковый механизм термической деструкции сорбентов. Методом РФА установлен состав сферических образцов: образцы $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(100)$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4(200)$, представлены Co_3O_4 , а образцы $\text{TiO}_2\text{-NiO}(100)$, $\text{TiO}_2\text{-NiO}(200)$ состоят из NiO . Морфология поверхности сферических материалов различается в зависимости от типа катионита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.A. Zelekew and D.-H. Kuo. A two-oxide nanodiode system made of double-layered p-type $\text{Ag}_2\text{O}@n\text{-type TiO}_2$ for rapid reduction of 4-nitrophenol // *Phys. Chem. & Chem. Phys.* – 2016. – №18. – P. 4405–4414.
2. B. Cao, G. Li, and H. Li. Hollow spherical $\text{RuO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pt}$ bifunctional photocatalyst for coupled H_2 production and pollutant degradation // *Appl. Catal. B.* – 2016. – №194. – P. 42–49.
3. X. Wang, J. Xue, X. Wang, and X. Liu. Heterogeneous $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite materials as novel catalytic systems for selective epoxidation of cyclohexene by H_2O_2 // *PLOS ONE.* – 2017. – №12. –P. 1–16.